

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2703831号

(45) 発行日 平成10年(1998) 1 月26日

(24) 登録日 平成 9 年(1997)10月 3 日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|--------------|--------|
| C 0 1 B 3/38 | | | C 0 1 B 3/38 | |
| B 0 1 J 8/06 | 3 0 1 | | B 0 1 J 8/06 | 3 0 1 |
| H 0 1 M 8/06 | | | H 0 1 M 8/06 | R |

請求項の数 4 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平3-62226
(22) 出願日 平成 3 年(1991) 3 月27日
(65) 公開番号 特開平5-303972
(43) 公開日 平成 5 年(1993)11月16日

(73) 特許権者 000220262
東京瓦斯株式会社
東京都港区海岸 1 丁目 5 番20号
(73) 特許権者 000221834
東邦瓦斯株式会社
愛知県名古屋市中区栄町19番18号
(73) 特許権者 000005234
富士電機株式会社
神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号
(72) 発明者 池田 元一
神奈川県逗子市久木 2 - 6, B 9
(72) 発明者 岩佐 信弘
大阪府岸和田市葛城町910-55
(74) 代理人 弁理士 山口 巖

審査官 北村 明弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料改質器

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】改質触媒が充填されている二重円筒構造の改質管と、この改質管の内側に設置され前記改質管を加熱するための熱媒体を供給するバーナと、この熱媒体の経路を形成し少なくとも前記改質管の下部を包囲するよう構成された炉容器とからなり、炭化水素系の原燃料を改質管に通流し、この原燃料を改質触媒により水蒸気改質して水素に富む改質ガスに改質する燃料改質器において、前記改質管内の改質触媒層に、改質管の熱変形により前記改質触媒に生じる応力を吸収する可撓性の応力吸収体の層を、原料ガスの通流方向に対して直角な面に設けたことを特徴とする燃料改質器。

【請求項 2】請求項 1 記載のものにおいて、応力吸収体の層数が 1 ないしそれ以上の層数であることを特徴とする燃料改質器。

2

【請求項 3】改質触媒が充填されている二重円筒構造の改質管と、この改質管の内側に設置され前記改質管を加熱するための熱媒体を供給するバーナと、この熱媒体の経路を形成し少なくとも前記改質管の下部を包囲するよう構成された炉容器とからなり、炭化水素系の原燃料を改質管に通流し、この原燃料を改質触媒により水蒸気改質して水素に富む改質ガスに改質する燃料改質器において、前記改質管内の改質触媒層に改質管の熱変形により前記改質触媒に生じる応力を吸収する可撓性の小片状応力吸収体を、前記改質触媒層を構成する粒状改質触媒とともに混在して収納したことを特徴とする燃料改質器。

【請求項 4】請求項 1 または 3 記載のものにおいて、応力吸収体が金属細線の編組体であることを特徴とする燃料改質器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、炭化水素系の原燃料を改質管に通流し、この原燃料を改質触媒により水蒸気改質して水素に富む改質ガスに改質する燃料電池発電装置用の燃料改質器に関する。

【0002】

【従来の技術】天然ガスやナフサ等の炭化水素系の原燃料から水蒸気を付加した上で熱媒体により加熱しつつ改質触媒により水素に富む改質ガスを生成し、この改質ガスを一酸化炭素変成器を経て燃料電池に供給する燃料改質器として図3に示すものが特願平2-40038として同じ出願人より既に提案されている。図3において1はその少なくとも下部を炉容器3で覆われている改質管であり、その内側にバーナ2が配設されている。改質管1は直立した仕切円筒4と、これを挟んでこの内外に同心円状に配設され下部を仕切円筒4の下端から離してリング状の底板7で接続された内筒5と外筒6とで形成されている。このような構成により改質管1には下端部で通じる内側環状空間8および外側環状空間9の二重環状空間が形成される。外側環状空間9の上部には原料ガスマニホール10を介して原料ガス入口11が形成され、また内側環状空間8の上部には改質ガスマニホール12を介して改質ガス出口13が形成されている。改質管1には改質ガスマニホール12を除く内側環状空間8の全部に粒状改質触媒14が充填される。バーナ2は改質管1の内側に配設されている。改質管1の下方および周囲には改質管と間隔を置いて耐火断熱材15が配置され、改質管1との間にバーナ2からの熱媒体を導く熱媒体通路16が形成されている。この熱媒体通路16の上部には熱媒体出口マニホール17を介して熱媒体出口18が形成されている。

【0003】以上のような構成の燃料改質器において、バーナ2には燃料入口19からは燃料（燃料電池運転時には燃料電池本体からの排出燃料ガス）が導入され、空気入口20からの燃焼空気により燃焼し、燃焼ガスとしての熱媒体を生成する。熱媒体は改質管1の内側を改質触媒充填部に沿って下方に流れ、引続いて熱媒体通路16を流れ、熱媒体マニホール17を通過して熱媒体出口18から排出される。一方、原料ガスと水蒸気とからなる原料ガスは原料ガス入口11から流入し、原料ガスマニホール10を通過して外側環状空間9を下方に流れ仕切円筒4の下端部に折返し内側環状空間8に入り、内側環状空間8に充填された改質触媒層中を上向きに流れ水素に富んだ改質ガスに改質され、改質ガスマニホール12を通過して改質ガス出口13から出ていく。なお、熱媒体通路16の間隙を狭くして熱媒体の流速を上げることにより、外側環状空間9を流れる原料ガスへの熱伝達を良好にし、これに伴って熱媒体排出ガスの温度を下げるができる。

【0004】上述のような燃料改質器において、天然ガ

スのような原燃料を水蒸気改質する際には高温の運転温度で改質反応が行なわれ、改質管1を形成している耐熱鋼の表面温度は、運転条件にもよるが700～900℃にもなる。また上述の燃料改質器は、この燃料改質器で得られた水素に富む改質ガスを一酸化炭素変成器にて一酸化炭素濃度の低いガスにした改質ガスを燃料電池の燃料として供給して燃料電池により発電する燃料電池発電装置に組込まれる。このような燃料電池発電装置に組込まれる。このような燃料電池発電装置全体の起動ならびに停止時間は、発電装置であるという必要性から、より短いことが望まれており、1～2時間程度とすることが目標となっている。また最も頻度が高い場合には毎日起動、停止を繰り返す場合がある。これらは、化学プラント用に用いられている燃料改質器と比較して起動時間は約10～100分の1、起動、停止頻度は約250倍であり、極めて過酷な条件下で起動、停止が行なわれる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】前記した従来技術による燃料電池発電装置用の燃料改質器は、化学プラント用の改質器と比較して極めて過酷な温度変化条件下で頻繁な起動、停止が繰り返され、これに伴い改質管を構成している金属板は膨張、収縮を繰り返す。特に図3で示す改質管のバーナ2に近い部分Aと原料ガスの入口に近い部分Bの起動時の昇温曲線は、図4に示すようにバーナ近接部の改質管表面温度Pはバーナの点火とともに急速に上昇するのに対して、原料ガス入口部の改質管表面温度Qはバーナ点火直後は熱媒体の持つ熱量が改質管等の加熱に費やされるため温度の上昇が遅く、このためバーナ点火直後には改質管に大きい温度差の温度分布が生じる。この大きい温度差の温度分布によって、改質管の外筒や仕切円筒よりも内筒の方が急速に熱膨張することとなり、改質触媒層はいったん半径方向に加圧力を受ける。この加圧力を受けた粒状改質触媒は仕切円筒に阻まれて半径方向に移動できないため原料ガスの移動する方向と一致する方向の軸方向に移動しようとし、結果として粒状改質触媒は軸方向に加圧力を受けることとなる。こうした加圧力によって粒状改質触媒は最悪の場合は圧壊を受けることとなり、粒状改質触媒が圧壊して粉状になると改質触媒層の流体に対する圧力損失が大きくなり、最悪の場合燃料電池発電装置の運転の継続を不可能にすることとなる。

【0006】これを回避する対策として、粒状改質触媒に所要の圧壊強度を持たせることが必要となり、触媒自体の圧壊強度を増大させるには触媒の担体であるアルミナの強度を増加させることが必要となる。このためには担体製作時の焼成温度を上昇させるか焼成時間を長くするかいずれかの方法によって、 γ アルミナを α アルミナに変成して結晶度を上げるようにする。しかしながら結晶度を上げる結果、担体内部の細孔容積が減少してしまうことになる。ところで担体内部の細孔は触媒反応速

度に直接寄与し、細孔容積が大きいほど触媒反応速度が上昇し、触媒活性が向上する関係にあるため、細孔容積の減少は触媒活性を低下させることになっていた。

【0007】このように触媒の圧壊強度と活性の関係は相反する関係にあり、このために燃料電池発電装置用燃料改質器の改質触媒は、圧壊強度と触媒活性とを適度にバランスさせて製作しており、この結果改質触媒容積を減少させることができず、例えばオンサイト用の燃料電池発電装置のような場合には、燃料改質器のサイズをある程度以下にすることができないという問題があった。

【0008】本発明の目的は、改質管内の改質触媒層の粒状改質触媒が燃料改質器の起動、停止動作時の昇温、降温時において圧壊することのない燃料改質器を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明では、前記目的は

【0010】1)改質触媒が充填されている二重円筒構造の改質管と、この改質管の内側に設置され前記改質管を加熱するための熱媒体を供給するバーナと、この熱媒体の経路を形成し少なくとも前記改質管の下部を包囲するよう構成された炉容器とからなり、炭化水素系の原燃料を改質管に通流し、この原燃料を改質触媒により水蒸気改質して水素に富む改質ガスに改質する燃料改質器において、前記改質管内の改質触媒層に、改質管の熱変形により前記改質触媒に生じる応力を吸収する可撓性の応力吸収体の層を、原料ガスの通流方向に対して直角な面に設けたこと、また

【0011】2)前記1項記載の手段において、応力吸収体の層数が1ないしそれ以上の層数であること、また

【0012】3)改質触媒が充填されている二重円筒構造の改質器と、この改質器の内側に設置され前記改質管を加熱するための熱媒体を供給するバーナと、この熱媒体の経路を形成し少なくとも前記改質管の下部を包囲するよう構成された炉容器とからなり、炭化水素系の原燃料を改質管に通流し、この原燃料を改質触媒により水蒸気改質して水素に富む改質ガスに改質する燃料改質器において、前記改質管内の改質触媒層に改質管の熱変形により前記改質触媒に生じる応力を吸収する可撓性の小片状応力吸収体を、前記改質触媒層を構成する粒状改質触媒とともに混在したこと、さらにまた

【0013】4)前記1項ないし3項記載の手段において、応力吸収体が金属細線の編組体であること、により達成される。

【0014】

【作用】本発明においては、前述の構成としたので、粒状改質触媒からなる改質触媒層を有する燃料改質器の起動、停止動作時に生じる温度差の大きい温度分布により改質管に熱変形が生じ、これが原因で改質触媒層に圧縮応力が加わるが、その際改質触媒層に原料ガスの通流方向と一致する方向の軸方向に対して直角に設けた可撓性

の応力吸収体の層もしくは改質触媒層に粒状改質触媒と混在させた可撓性の小片状応力吸収体が、加えられた応力に応じてその見掛け容積を収縮し、改質触媒に加わる圧縮応力を低減する。なお燃料改質器が定常運転に入り、改質管に生じる温度差が減少し、改質触媒層に加わる圧縮応力が減少した場合には、応力吸収体の見掛け容積はほぼ元に戻り、これに伴い改質触媒層もほぼ元の形状に戻る。

【0015】

10 【実施例】以下本発明の実施例を、図面を参照して詳細に説明する。図1は本発明の一実施例の燃料改質器の断面図である。なお図1において図3の従来例と同一部品には同じ符号を付し、その説明を省略する。図1において従来例と異なるのは改質管1の改質触媒層に、可撓性の例えばステンレス鋼などの金属製細線の編組体からなる応力吸収体21の層を、原料ガスの通流方向と一致する方向の軸方向に対して直角な面に1ないしそれ以上の層数設けたことである。

20 【0016】このような構成とすることにより、燃料改質器の起動、停止動作時に生じる温度差の大きい温度分布により改質管に熱変形が生じ、これが原因で改質触媒層に加わる圧縮応力が低減される。図5は改質触媒層の半径方向厚さ2.5mmのものにおいて改質管の厚さの減少に対して改質触媒層の軸方向に加わる圧縮応力に関する実験結果である。従来技術の構成により応力吸収体なしの場合の圧縮応力Rに対して、本発明による応力吸収体ありの場合（応力吸収体比率容積で5%）の圧縮応力Sはおおよそ1/5に大幅に減少している。

30 【0017】なお、応力吸収体21は改質触媒層の厚さ方向の寸法とほぼ同等の幅寸法を持ち、改質触媒層の内径とほぼ同等の内径を持つリング状に形成したものとす

40 るが、改質触媒層の厚さ方向の寸法とほぼ同等かもしくはこれよりやや小さい寸法を持つ直方体状に形成したものをリング状の改質触媒層に沿って配置したものとするのが燃料改質器の組立作業上好ましい。

【0018】図2は本発明の異なる実施例の燃料改質器の断面図である。なお、図2において図1の本発明の一実施例ならびに図3の従来例と同一部品には同じ符号を付し、その説明を省略する。図2において図1の本発明の一実施例と異なるのは可撓性の小片状応力吸収体22が改質触媒層に粒状改質触媒14と混在されて収納されていることである。

【0019】このような構成とすることにより、前記した応力吸収体21を改質触媒層に設けることの利点以外に、あらかじめ粒状改質触媒14に可撓性の小片状応力吸収体22を所定の容積比率で混合しておいたものを、改質管1中に投入することで改質触媒と応力吸収体の装填が同時にしかも簡単な作業で行なうことができ、燃料改質器の組立作業上好ましい利点を生ずる。

50 【0020】

7

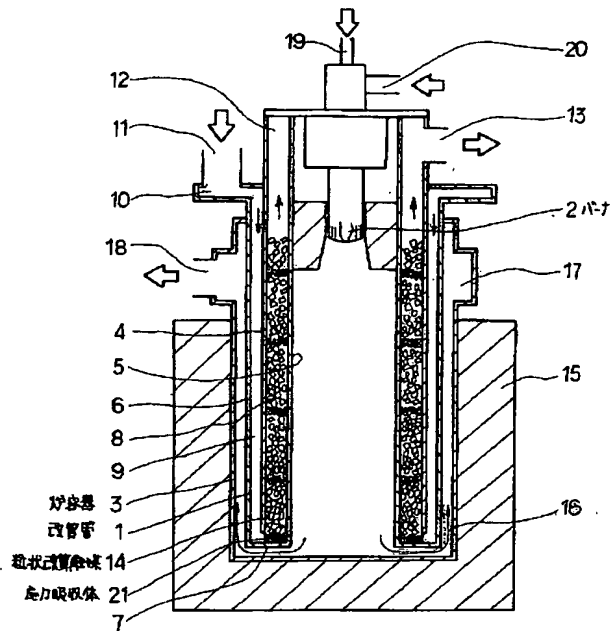
【発明の効果】本発明によれば、改質管内の改質触媒からなる改質触媒層内に原料ガスの通流方向と一致する方向の軸方向に対して直角な面に設けた可撓性の応力吸収体の層もしくは粒状改質触媒に混在させた可撓性の小片状応力吸収体により、燃料改質器の起動、停止動作時の改質管に生じる大きい温度差の温度分布による熱変形によって改質触媒層に生じる応力を吸収することで、改質触媒に加わる圧縮応力を大幅に低減できる。このために粒状改質触媒として有孔容積が大きくしたがって圧壊強度は低い反応速度の大きい触媒を使用することが可能

10

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の一実施例による燃料改質器の断面図

【図 1】



8

【図 2】本発明の異なる実施例による燃料改質器の断面図

【図 3】従来の燃料改質器の断面図

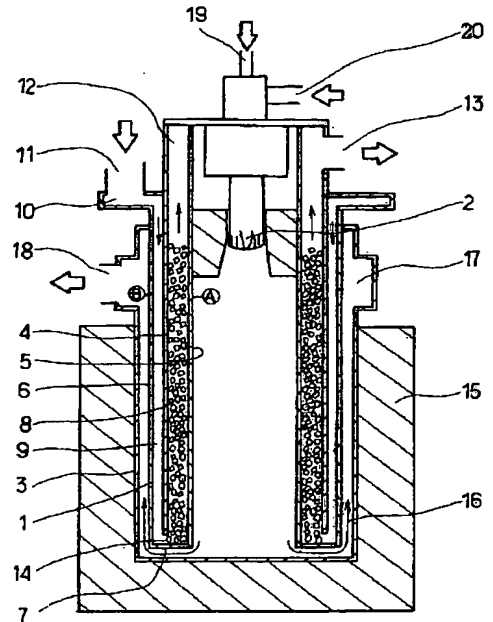
【図 4】燃料改質器の起動時の改質管の昇温特性を示す図

【図 5】燃料改質器の改質管の厚さの減少と圧縮応力の関係を示す図

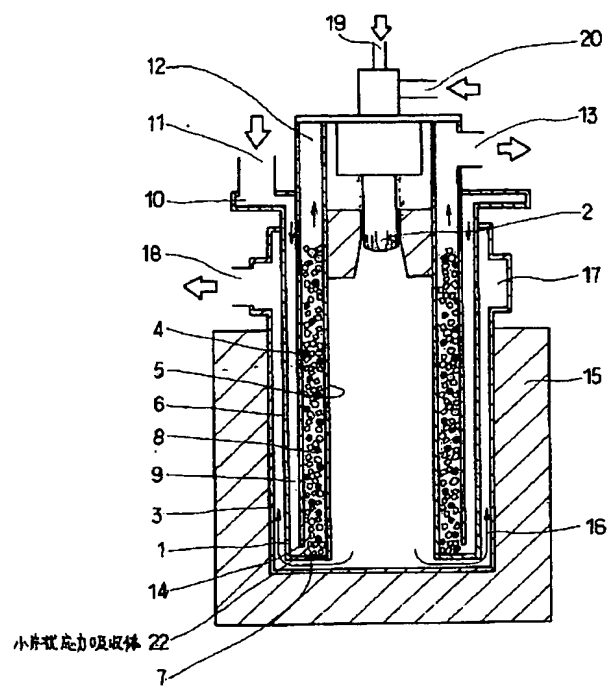
【符号の説明】

- 1 改質管
- 2 バーナ
- 3 炉容器
- 1 4 粒状改質触媒
- 2 1 応力吸収体
- 2 2 小片状応力吸収体

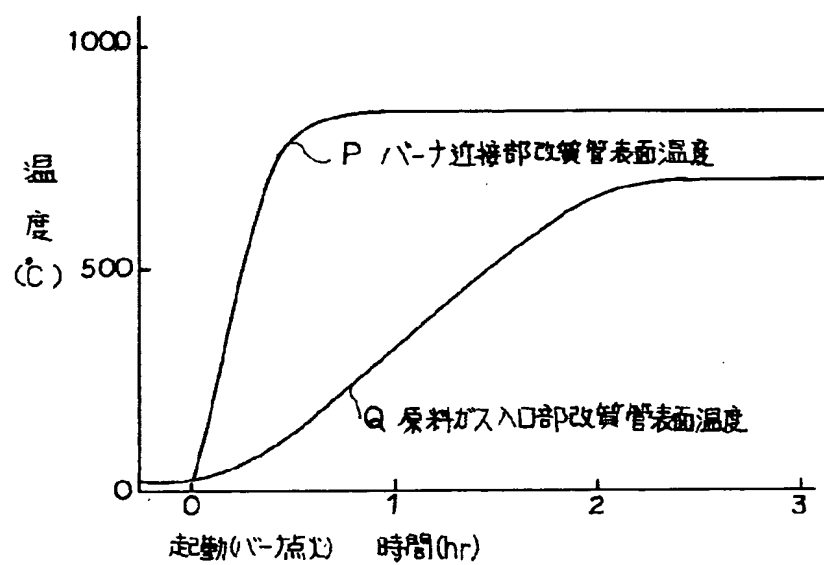
【図 3】



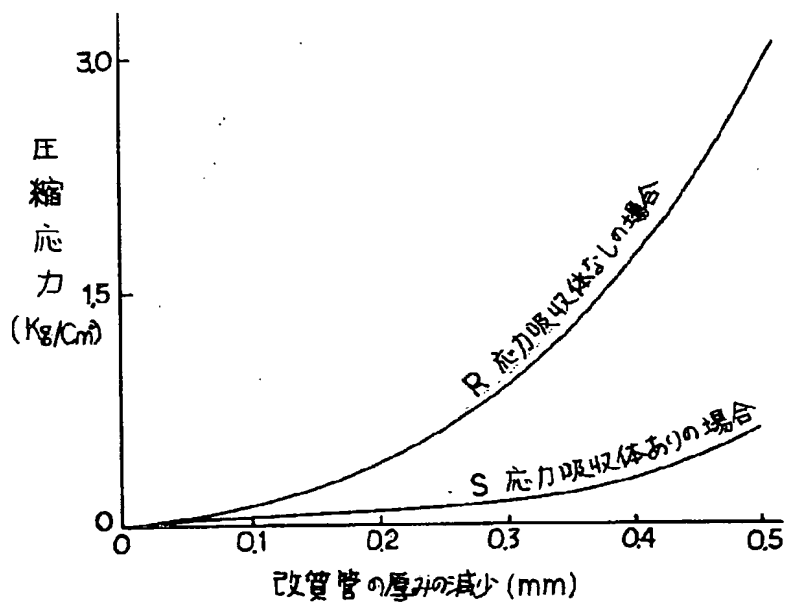
【図 2】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 吉田 弘正
愛知県名古屋市西区押切一丁目9番6号
(72)発明者 金子 浩一
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
富士電機株式会社内

(56)参考文献 特開 昭63-201001 (JP, A)
特開 昭61-114730 (JP, A)
特開 平4-50101 (JP, A)